

ÜBER VERWENDUNGSMÖGLICHKEITEN DES ZINKBLENDE PYRRHOTINMISCHKRISTALLS ALS GEOLOGISCHES THERMOMETER

(Çinkoblend - Pirotin Karışım Kristallerinin Jeolojik
Termometre Olarak Kullanılma Olanakları)

O. Özcan Dora

Ege Universität, Geologisches Institut, İzmir

ZUSAMMENFASSUNG

Zunächst werden kurz die Untersuchungsmethoden erwähnt und dann die physikalisch-chemischen Entstehungsbedingungen der untersuchten natürlichen Vorkommen nach petrologischen Gesichtspunkten festgestellt. Nach der begleitenden Diopsid-Wollastonit-Andradifazies ist anzunehmen, dass das kontakt - metasomatische Zinkblendevorkommen von Bağırkaç (im Eybek Granodioritmassiv) bei 500 bis 1000 Bar Druck und 400° bis 500°C Temperatur entstanden ist. Dagegen rechtfertigen die spektroskopischen Analysen des Karakoca - Vorkommens (im Eğrigöz - Karakoca Granitmassiv) einen hydrothermalen Entstehungsbereich bei 100 bis 200 Bar Druck und 200° bis 300°C Temperatur.

Weiter wurden die Pyrrhotingehalte und die Gitterkonstanten der Zinkblendemischkristalle auf die Apsis - und Ordinatenachsen eines Koordinatensystems aufgetragen und die Zusammenhänge diskutiert. Es konnte gezeigt werden, dass in den natürlichen Zinkblendemischkristallen das VEGARD - Gesetz bis 10 % FeS Gehalt gilt.

Schliesslich wurden die analytischen Daten in die, aus den Literatur übernommenen Synthesediagramme eingezeichnet und Vergleiche gezogen. Es wurde gezeigt, dass die Ablesung der Bildungstemperatur allein aus dem FeS - Gehalt der Zinkblende nicht möglich ist. In übereinstimmenden Fällen kann dieser als Wegweiser dienen. Wie auch aus den letzten Synthesediagrammen hervortritt, nimmt der FeS-Gehalt der Zinkblende mit abnehmender Temperatur zu. Diese Feststellung steht mit den älteren Anschauungen im Widerspruch.

ÖZ : Bu incelemede, kontakt-metasomatik ve hidrotermal safhada oluşan doğal çinkoblend karışım kristalinden (pirotin ile karışım göstermektedir) çeşitli metodlarla elde edilen veriler, sentez diyagramlarına uygulanarak kıyaslamalar yapılmıştır.

Önce, kısaca inceleme metodlarına değinilmiş ve petrolojik verilerin ışığında, seçilen doğal yatakların fiziko - kimyasal oluşum koşulları kesinlikle ortaya çıkarılmıştır. Kontakt - metasomatik çinkoblend yataklarına örnek olarak seçilen Bağırkaç (Eybek Granodiorit Masifi) zuhurlarının, Diopsid - Vollastonit - Andradit eşliğinde, 400 - 500°C sıcaklık ve 500 - 1000 bar basınç altında olduğu bulunmuştur. Hidrotermal yataklara örnek verilen Karakoca (Eğrigöz - Karakoca Granit Masifi) zuhurları ise, spektroskopik analizlere göre, 200-300°C sıcaklıkta ve alçak basınçlarda (100-200 b) meydana gelmiştir.

Sonra, incelenen yatakların çinkoblendi içinde kantitatif tespit edilen pirotin mol yüzdesi ile, çinkoblend kristalinin Elementer Hücre Parametresi apsis ve ordinata taşınarak aralarındaki bağıntı incelenmiştir. VEGARD kanununun çinkoblend karışım kristallerinde belirli bir pirotin karışımına kadar (% 10 mol FeS) geçerliliği görülmüştür.

Son bölümde de, bulunan analitik değerler literatürden alınan sentez diyagramlarına taşınarak kıyaslamalar yapılmıştır. Sadece, çinkoblend bünyesinde pirotin mol yüzdesinden gidilerek oluşum sıcaklığı tayin etmenin imkânsızlığı gösterilmiş ve analitik değerlerin sentez diyagramlarıyla uyduğu hallerin yol gösterici veriler olarak kabulü gerektiğine değinilmiştir. Elde edilen analitik verilerle en yeni sentez diyagramları arasında ortak bir husus; eski görüşlerin aksine, doğal çinkoblendlerde de artan sıcaklıklarda pirotin mol yüzdesinin azaldığıdır.

I. ALLGEMEINES

1.1. Einführung

Um über die Entstehungsbedingungen der Zinkbendelagerstätten exakte mathematische Kriterien zu gewinnen, wurden in den letzten Jahren im Fe - Zn - S - Dreistoffsystem intensive synthetische Untersuchungen durchgeführt. Die Hoffnung, die Synthesediagramme als geologisches Thermometer heranziehen zu können, machte die Untersuchungen besonders interessant. Die von

KULLERUD (1953) am pseudobinären FeS - ZnS - System vorgenommene Untersuchung bildet die fundamentale Basis auf diesem Gebiet. Später wurden zwischen den Synthesediagrammen von KULLERUD (1953) und BARTON & TOULMIN (1966) und CHERNYSHEV & ANFILOGOV (1967) in mehreren Punkten Diskrepanzen festgestellt. Diese Resultate zeigen, dass die Synthesediagramme nur mit grossem Vorbehalt auf die natürlichen Vorkommen angewandt werden können. Denn im Vergleich zu den heute noch unklaren physikalischen - chemischen Bedingungen eines einfachen natürlichen Vorkommens, sind selbst die komplizierten Laborsysteme viel einfacher.

Wie wir von den natürlichen Vorkommen wissen, kann der Zinkblendekristall bis zu 30 % Pyrrhotin aufnehmen. Zinkblende kristallisiert im Diamant - Typus ($Td^2 - F43m, Z = 4$), Pyrrhotin tritt dagegen im Ni As - Typus ($D_{6h}^4 - P6_3/mmc, Z = 2$) auf. Daraus ist zu ersehen, dass sowohl die Kristallklassen als auch die Strukturen der beiden Mineralien verschieden sind. Ausserdem besteht auch zwischen den Koordinationszahlen Unterschiede. Im Zinkblendegitter ist jedes Zn tetraedrisch von 4 S und jedes S tetraedrisch von 4 Zn umgeben. Dagegen umgeben beim Pyrrhotin 6 Fe Atome jedes S in Form eines trigonalen Prismas, während Fe von 6 S (die

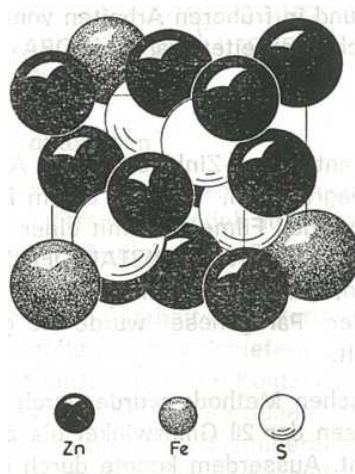


Abb. 1. Das Atomgitter des Zinkblendemischkristalls. Fe und Zn sind statistisch auf identische Punktlagen des Kristallgitters verteilt.

annähernd ein Oktaeder bilden) +2 Fe koordiniert wird. Die Ähnlichkeit der Ionenradien von Fe^{+2} und Zn^{+2} ($\text{Fe}^{+3} = 0,82 \text{ \AA}$, $\text{Zn}^{+2} = 0,83 \text{ \AA}$) ermöglicht diese Substitution im Zinkblendemischkristall, obwohl die Strukturtypen verschieden sind (Abb. 1). Solche Ersatzbarkeit der chemischen Bestandteile der verschiedenen Strukturtypen werden als Diadochie bezeichnet. Der (Zn, Fe) S Mischkristall hat den gleichen Strukturtypus wie die reine Zinkblende.

Bei der Entstehung dieses Mischkristalls spielt auch die kovalente Bindung in der Zinkblende und das elektrostatische Gleichgewicht eine grosse Rolle. Nach dem PAULING'schen Elektronegativitätsgesetz errechnet sich der Ionenbindungsanteil als 16,2 % im Zinkblende-Kristall. Da die Elektronegativitätszahlen bei Zn 1,6 und bei Fe 1,8 sind, tritt nach der Substitution keine grosse Abweichung vom berechneten Wert auf. Weil Zn und Fe beide +2 elektrische Ladung tragen, ändert sich beim elektrostatischen Gleichgewicht des Mischkristalls nichts.

Es ist bis jetzt über die Beziehung zwischen den Syntheseresultaten im Fe – Zn – S system und den Entstehungsbedingungen der Zinkblendelagerstätten keine detaillierte und auf die Aufstellung der allgemeinen Regeln gerichtete Untersuchung unternommen worden. Der Verfasser ergänzte seine röntgenographisch ermittelten Ergebnisse mit erzmikroskopischen und petrographischen Untersuchungen und versuchte über die Entstehungsbedingungen des natürlichen Zinkblendemischkristalls genauere Daten zu gewinnen. Für die Untersuchung wurden zwei Provinzen der Zinkblendemineralisation gewählt, die unter verschiedenen physikalisch - chemischen Bedingungen entstanden und in früheren Arbeiten vom Verfasser mineralogisch - petrographisch bearbeitet waren (DORA 1969 a, 1969 b).

1.2. Methodik

Die Gitterkonstanten von Zinkblende und Andradit wurden aus den Difraktometerdiagrammen, die mit einem PHILLIPS - MULLER - Röntgengerät und aus den Filmen die mit einer Debye - Scherrerkamera (57,5 mm) des SIEMENS - KRISTALLOFLEX 4 - Röntgengerätes aufgenommen waren, berechnet. Je nach der Menge der untersuchten Mineralien in der Paragenese wurde die graphische oder die Filmmethode gewählt.

Bei der graphischen Methode wurde durch die Stufenmessung der Impulse das Lesen der 2^θ Glanzwinkel bis zu einer Genauigkeit von $0,01^\circ$ ermöglicht. Ausserdem konnte durch die Extrapolation der a_0 - Werte gegen $\cos 2^\theta$ (im Bereich $2^\theta > 56^\circ$) die Gitterkonstanten der Zinkblenden mit $0,0006 \text{ \AA}$ Fehler berechnet werden. Auch in den Syntesediagrammen aus der Literatur liegt der Fehler in der gleichen Grössenordnung.

Mit dem Koinzidenzmasstab kann man die Linien der Debye - Scherrerfilme bis zur einer Genauigkeit von $0,01 \text{ mm}$ ablesen. Dies entspricht $2^\theta = 0,01^\circ$ Glanzwinkel und somit ändert sich der Fehler zwischen den beiden Methoden nicht. Da aber bei den Debye - Scherrer filmen die $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ Linien sich nicht trennen lassen, muss man sich für die Extrapolation mit wenigen Werten begnügen. Dagegen ist es von grossem Vorteil, dass sehr geringe Substanz (1 mg) verbraucht wird.

Analysen wurden je nach Erfordernissen mit Röntgen - Fluoreszenz, Elektronen - Mikrosonde und nasschemischen Methoden gemacht. Durch die Anwendung der «Boraxperlenmethode» kann man die Silikatminerale mit Röntgen - Fluoreszenz mit $\pm 0,1 \%$ Genauigkeit analysieren. Dagegen werden, wegen der guten Leitfähigkeiten der sulfidischen Mineralien mit der Mikrosonde bessere Ergebnisse erzielt. Um die Untersuchung von systematischen Fehlern zu verhüten, wurden die sulfidischen Mineralien ausserdem nasschemisch nachkontrolliert. Ausführliche Schilderung der Methoden werden in DORA (1971) gegeben.

II. MINERALOGIE UND ENTSTEHUNGSBEDINGUNGEN DER ALS MODELL AUSGESUCHTEN NATÜRLICHEN ZINKBLENDELAGERSTÄTTEN .

II. 1. Das Bağırkaç - Vorkommen

Das Erzvorkommen, das für die kontakt - metasomatisch entstandenen Zinkblendelagerstätten als Modell ausgesucht wurde, befindet sich im Bağırkaç - Bach nördlich des Eybek - Granodioritmassives (Abb. 2). Die Lagerstätte wurde am Kontakthof vom Eybek - Granodioritmassiv, dem von vielen Bearbeitern varistisches Alter zugeschrieben wird, mit den epimetamorphen Schieferen in Grünschieferfazies gebildet. In $50 - 100 \text{ m}$ Entfernung vom Kontakt sind zwei 200 bis 400 m lange vererzte Zonen, die 20° NW streichen

und mit $45^\circ - 55^\circ$ nach NEE eintauchen, zu beobachten. Die Erzminerale haben sich in Linsen, die der Schieferung parallel sind, gesammelt.

An Nord- und Ostrand des Eybek - Granodioritmassives wurde ein 3 – 4 km breiter Streifen geschiefert. Offenbar gehört dieser von Gümüş (1964) als geschieferter Granodiorit bezeichneter Teil der Frühintrusion des Massives an und wurde während der jüngeren Hauptintrusionsphase bis zur Grünschieferfazies metamorpho-

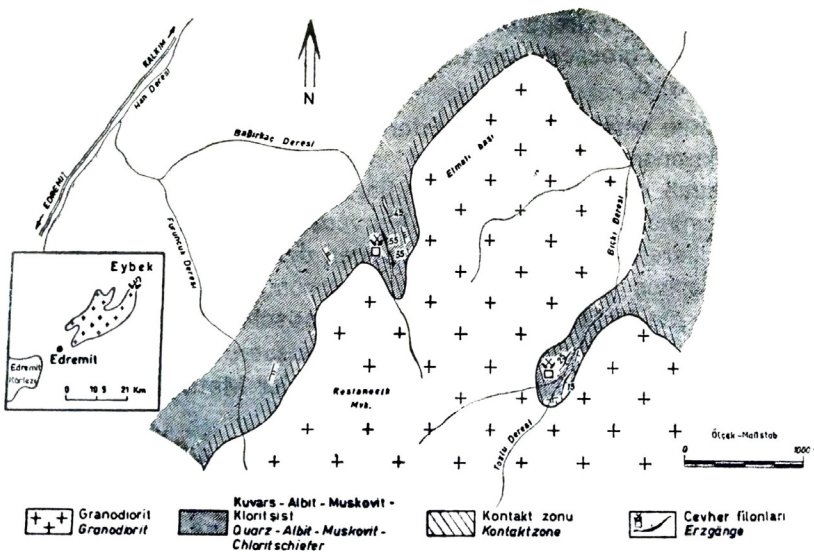


Abb. 2. Geologische Karte des Bağırkaçvorkommens.

siert. Die primären Mineralien wurden diaportitisch umgewandelt. Auch das Nebengestein des Bağırkaç - Zinkbendevonkommens gehört zu diesem sogenannten geschieferten Granodiorit.

Der Granodiorit enthält Quarz, Kalifeldspat (Nach MARFUNIN - TRÖGER 1967, S. 694, Diagramm Mikroklin bis $Or_{60}Ab_{40}$), Plagioklas (An 10 bis 38 %), Hornblende, Biotit, Apatit, Zirkon, und Titanit. In den aplitischen Dykes des Granodiorits sind die charakteristischen myrmekitischen und bei den Kalifeldspäten pertitischen Verwachsungen in zwei Generationen zu beobachten. Aus diesen Erscheinungen kann man klar feststellen, dass bis zur Erreichung des chemisch-thermodynamischen Gleichgewichts genügend Ab-

kühlungszeit zur Verfügung stand (Tf; I; Photo 1,2).

Die regionale Metamorphose der Dachschiechten hat höchstens die Quarz - Albit - Epidot - Almandinsubfazies der Grünschieferfazies erreicht. Da die Serien ab Perm nichtmetamorph sind, ist die regionale Metamorphose, welche die Grünschieferfazies nicht überschritten hat, wie auch die Intrusionen der varistischen Tektonogenese zuzuschreiben.

Die epimetamorphen Schiefer ummanteln das Eybek - Granodioritmassiv ringsherum. Je näher man sich den Kontakt nähert, können thermische Kontaktmineralzonen, welche die verschiedenen PT Bedingungen charakterisieren, unterschieden werden. In dieser Kontaktaureole, die 100 bis 500 m Breite aufweist, treten die Indexminerale der Albit-Epidot-Hornfels - und Hornblende-Hornfelsfazies auf. ASLANER (1955) und GÜMÜŞ (1964) erwähnen ebenfalls die charakteristischen Mineralien dieser Fazies. An der Nord- und Südflanke des Eybek - Granodioritmassives hat sich die kontaktmetamorphose bis zur Hornblende - Hornfelsfazies gesteigert; die Pyroxen - Hornfelsfazies wurde nicht erreicht.

II. 1.1: Die Skarnzone

Bei einer detaillierten petrographischen Aufnahme der Skarn-

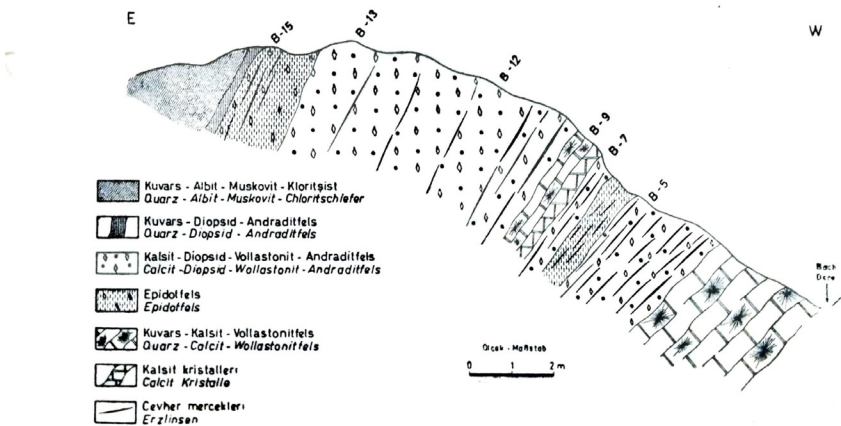


Abb. 3. Detailliertes petrographisches Profil des Bağırkaç - vorkommens in einem, dem Granodioritkontaktnahen (≈50 m, BYI) Aufschluss. Die Probennummern korrespondieren mit denjenigen der Abb. 9.

zone werden die abwechselnden Bänder der Kalksilikatfelsen beobachtet (Abb. 3). Nach der Zusammensetzung des primären Materials wurden die folgenden Mineralparagenesen gebildet.

1. Quarz - Calcit - Wollastonitfels : Die mm - cm dicken Bänder, die Quarz - und Calcitmineralien enthalten, wiederholen sich den alten Sedimenten entsprechend. Das Gestein konnte den Schieferungscharakter auch mit primären Fältelungsstrukturen behalten. Die Wollastonit enthaltenden Teile treten als Adem auf. Die büscheligen Wollastonitnadeln werden besonders an den Kristallgrenzen zwischen Quarz - und Calcitmineralien beobachtet (Tafel II, Photo 1).

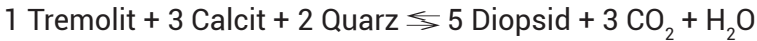
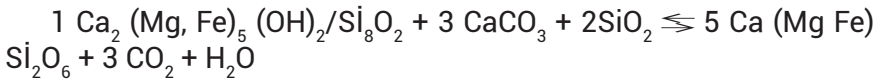
Das Auftreten des Wollastonits lässt vermuten, dass bei der Kontaktmetamorphose die Temperatur sich bis 600°C gesteigert hat. Da aber das Indexmineral der Pyroxen - Hornfelsfazies, Orthopyroxen, nicht entstanden ist, wurde der Wollastonit wahrscheinlich bei dem höchsten Grad der Hornblende - Hornfelsfazies gebildet. WINKLER (1967) erwähnt auch, dass bei niedrigem Gasdruck (500 Bar \approx 2 km Tiefe) und $X = 0,25 \text{ CO}_2$ - Gehalt der Wollastonit an der Grenze zwischen Pyroxen - Hornfelsfazies und Hornblende - Hornfelsfazies beobachtet wird.

In der obengenannten Mineralparagenese kommt ausserdem Skapolith vor, der den Cl Reichtum der bei der Kontaktmetamorphose einwirkenden Gase beweist. Er bildet Pseudomorphosen nach Albit der Dachschichten.

2. Calcit - Diopsid - Wollastonit - Andraditfels : Er bildet den Hauptteil der Skarnzone. Auch die Erzmineralien treten hier auf. Diopsid kommt als dichtes, feinkörniges Mineralaggregat oder als idiomorphe Kristalle auf den Klüften vor. Mit dem Universaldrehtisch wurden für den optischen Winkel $2V_x =$ die Werte 62-65° gemessen. Somit entspricht er chemisch dem eisenreichen Ferrosalit - Hedenbergit (Tafel II. Photo 2).

Die Büschel der Wollastonitnadeln wachsen in die Calcitkristalle hinein. Aus den Röntgen - Fluoreszenz Diffraktometer - und Dichtemessungen wurde der Granat als Andradit bestimmt (Andradit_{95,81-96,28'} Pyrop (Khoharit)_{2,03-0,81'} Spessartin (Calderit)_{2,16-2,91'}). Bei den äusseren Schalen der zonaren Andradite wird Symplektitbildung (Hornblende - Plagioklas - Quarz) beobachtet. Zum Teil wird der gesammte Granat von dieser Reaktion erfasst (Tafel III, Photo 1).

Um über die physikalisch - chemischen Entstehungsbedingungen der Paragenese Aussagen machen zu können, dient vor allem der Diopsid als Indexineral.



Das bivariate Gleichgewicht dieser Reaktion wurde von METZ und WINKLER (1964) untersucht. Es wurde festgestellt, dass die isobare Stabilitätskurve bei 1000 Bar Gasdruck und bei $X = 0,75$ Mol CO_2 - Gehalt (der CO_2 prozent des totalen aus $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ bestehenden Gases) ein Maximum erreicht. Ausserdem ist noch hinzuzufügen, dass die Reaktionskurve bei den kleinen Werten von X_{CO_2} stark ansteigt, dann aber ab etwa $X_{\text{CO}_2} = 0,25$ bei der gleichen Temperatur ($530^\circ\text{C} \pm 10^\circ$) andauert. Da die Reaktion sich nicht von dem Gasgehalt des Systems beeinflussen lässt und unter den fixen PT Bedingungen läuft, kann sie als univariante Reaktion für die genetische Interpretation verwendet werden. In den natürlichen Gesteinssystemen wird mindestens $X_{\text{CO}_2} = 0,25$ - Gehalt vorherrschen. Denn bei der obengenannten Reaktion entsteht 3 Mal mehr CO_2 als H_2O und dieses kann niemals vollständig durch das Wasser aus dem Gesteinssystem vertrieben werden. Unter diesen Gesichtspunkten können wir die Feststellung machen, dass das Auftreten des Diopsides in der Hornblende - Hornfelsfazies mindestens $530^\circ \pm 10^\circ\text{C}$ Temperatur und 1000 Bar Druck charakterisiert.

Nach dem Vorkommen der Diopsid - und Wollastonitminerale können wir die Entstehungsbedingungen der Skarnzone der Bağırkaç-lagerstätte, bei $X_{\text{CO}_2} = 0,25 - 0,50$ Gehalt mit 500- 1000 Bar (2-4 km. Tiefe) Drucken und $500^\circ - 600^\circ\text{C}$ Temperaturen begrenzen. (Abb. 4).

3. Quarz - Diopsid - Andraditfels: Die idiomorphen Diopsidminerale füllen die Zwischenräume von allotriomorphen Quarzkörnern (Tafel III, Photo 2). Parallel der (100) Fläche zeigt der Diopsid Chlorithisierung und Aktinolithisierung (Uralit).

Spärlichen wurde Andradit als idiomorphe Körner in der Begleitung des Diopsids beobachtet.

Die kontaktmetamorphe Mineralfazies der nördlichen Flanke des Eybekmassives ist in der Abb. 5 angegeben.

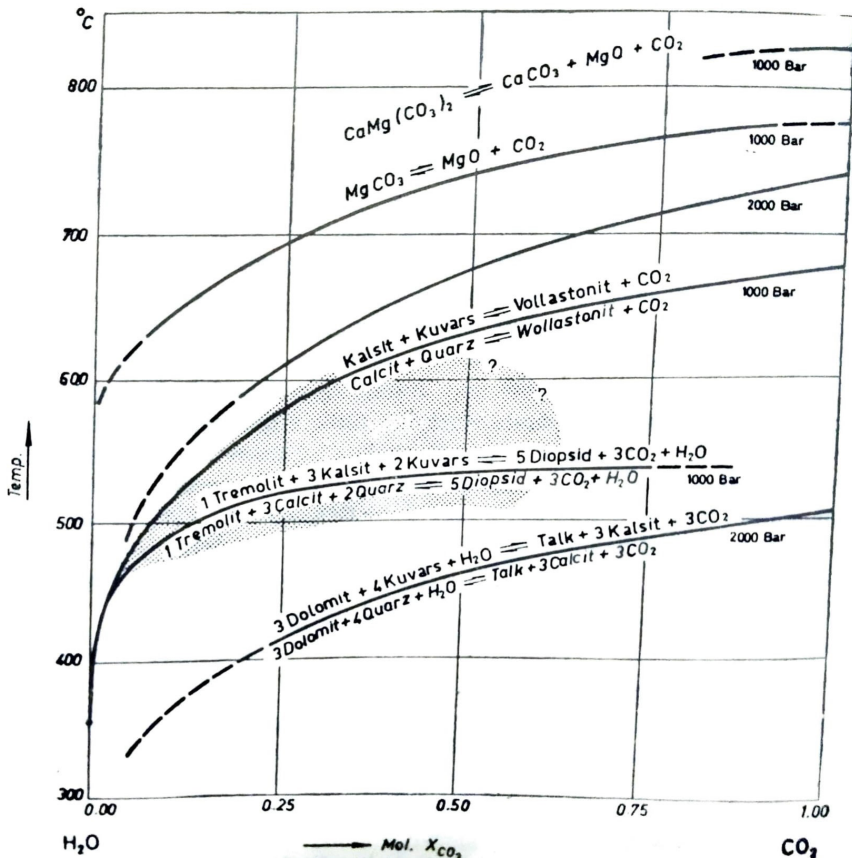


Abb. 4. «isobare Gleichgewichtskurven metamorpher Reaktionen. X_{CO_2} ist der Molenbruch von CO_2 in der Gasphase, die aus $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ besteht. Der bei jeder Kurve angegebene Druck ist der Gasdruck P_f (WINKLER 1967).»

Der punktierte Bereich zeigt die P und T Bedingungen der Bağırkaç - Kontaktzone nach den vorkommenden Mineralparagenesen

II. 1.2. Die Erzminerale

Die kontakt-metasomatische Bağırkaçlagerstätte enthält Zinkblende, Kupferkies -, Hamatit -, Pyrit - selten Pyrrhotin - und Bleiglanzminerale.

1. Pyrit: Er ist das erste Erzmineral des Bakırkaçvorkommens. Idiomorphe und kataklastisch zersprengte Pyritkörner wurden von jüngeren Sulfidmineralien umschlossen. Auch der Pyrrhotin, der

selten in Gangmineralien beobachtet wird, wurde mit dem Pyrit zusammenkristallisiert.

2. Zinkblende: Sie gehört der ersten Vererzungshase an und tritt als idiomorphe Kristalle in vielen möglichen Kombinationen der hex'tetraedrischen Klasse oder als massige Aggregate auf. Im allgemeinen ist die Zinkblende nach dem Spinellgesetz verzwillingt.

Primer kayac Primär Gestein	Mineralier Mineralien	Piroksen-Hornfels Fasiyesi Pyroxen - Hornfels Fazies	Hornblend-Hornfels Fasiyesi Hornblende - Hornfels Fazies	Albit - Epidot - Hornfels Fasiyesi Albit - Epidot - Hornfels Fazies
K'ca Fakir Kilitler Aus K - armen Tonen	Albit - Albit		?	
	Epidot - Epidot		?	
	Muskovit - Muskovit			
	Prothit - Pyrophyllit			
	Kuars - Quarz			
	Klorit - Chlorit			
	Serizit - Serisit			
	Granat - Granat			
	Aktinolit - Aktinolith			
	Andaluzit - Andalusit			
Süilmanit - Sillimanit(*)		?		
Marnli - Kalkterli Kayacilar Aus Mergeln und Kalken	Termik kontakt - Metamorfik kayaçlara pñö - matolitik madde ilâvesiyle oluşan skarn zonu Skarnzone, die durch Stoffzufuhr aus den kontakt - metasomatischen Gesteinen entstanden ist.			
	Vollastonit - Wollastonit	?		
	Diopsid - Diopsid			
	Andradit - Andradit	?		
	Kalsit - Calcit			
	Kuars - Quarz			
	Tremolit - Tremolit			
	Epidot - Epidot			
Skapolit - Skapolith				

(*) Muhtemelen metasomatik madde ilâvesiyle oluşmüştür.
Wahrscheinlich durch metasomatische Stoffzufuhr entstand.

Abb. 5. Mineralien der termisch - kontaktmetamorphen und Skarn - Fazies aus der nördlichen Franke des Eybek - Massives.

Wegen der Ähnlichkeit der Kristallgitter, sind die entmischten Kupferkieskörner nach den (III) Flächen der Zinkblende perlschnurartig angeordnet. Die Kernpartien der Kristalle, die bei höheren Temperaturen als Randzonen gebildet waren, sind reicher an Kupferkieskörnern (Tafel IV, Photo 1).

Öfters werden Strukturen, die zwischen Zinkblende und Andradit isogenetische Verwachsungen aufweisen, beobachtet (Tafel IV, Photo 2). Sie verdrängen sich gegenseitig entlang der Spaltrisse.

Dagegen dringen Bleiglanz und Hämatit, die der jüngeren Mineralisationsphase angehören, parallel der kristallographischen Richtungen im Zinkblende ein.

3. Kupferkies: Er wurde mit Zinkblende in der gleichen Phase kristallisiert und bildet mit diesem zusammen verzahnte Verwachsungen. Die idiomorphen Andraditkristalle begleiten die Zinkblende - Kupferkiesparagenese. Die frühgebildeten Pyrite werden als Inklusionen von Kupferkies umgeben. Im allgemeinen bildet der Kupferkies idiomorphe tetragonale Skalenoeder.

4. Bleiglanz: Er füllt die Matrix zwischen Zinkblende und Kupferkies aus. Da er jünger als die obengenannten Mineralien ist, verdrängt er sie aile nach den kristallographisch - orientierten, kataklastischen Rissen.

5. Hämatit: Der Hämatit gehört mit dem Bleiglanz der gleichen Vererzungsphase an. Einschliesslich Bleiglanz sitzt er ailen Sulfidmineralien auf und verdrängt diese längs der Spaltrisse.

Mikroskopische Untersuchungen beweisen die isogenetische Verwachsung von Zinkblende und Kupferkies mit den Andradit- und Diopsidmineralien. Sowohl die Verdrängungserscheinungen (Tafel IV, Photo 2.) als auch die gemeinsamen Kristallgrenzen tragen die Spuren der gleichaltrigen oder kurz nacheinanderfolgenden Kristallisation. Die Andraditinklusionen in der Zinkblende sind in der Regel nach den kristallographischen Richtungen (III) des Wirtsminerals orientiert. Diese Art von Verwachsung entsteht bei der überhasteten Kristallisation (impetuous growing). Auf der (III) Fläche des in Schmelze wachsenden Zinkblendekristalls siedelt der gleichzeitig kristallisierende Andradit mit den Rhombenflächen (110) an. Bei dem Zusammenwachsen wird der Andradit von der scheller wachsenden Zinkblende umschlossen. Nach unseren Erzmikroskopischen Beobachtungen können wir eine kontak pneumatolytisch-metasomatische (Pyrometasomatisch) Genese der in der ersten Vererzungsphase kristallisierten Zinkblende -, Pyrit-, Pyrrhotin - und Kupferkies miralien des Bağırkaç - Vorkommens annehmen. In der anschliessenden hydrothermalen Phase wurden Bleiglanz und Hämatit gebildet (Abb. 6).

Für die gemeinsame pneumatolytische Entstehung der Zinkblende - , Kupferkies und Andraditmineralein liefern die im Anschluss gegebenen Röntgen - Fluoreszenzdiagramme (Anlage I, II,

BAĞIRKAÇ CEVHER MİNERALLERİ PARAJENEZİ
 PARAGENESE VON BAĞIRKAÇ - ERZMINERALIEN

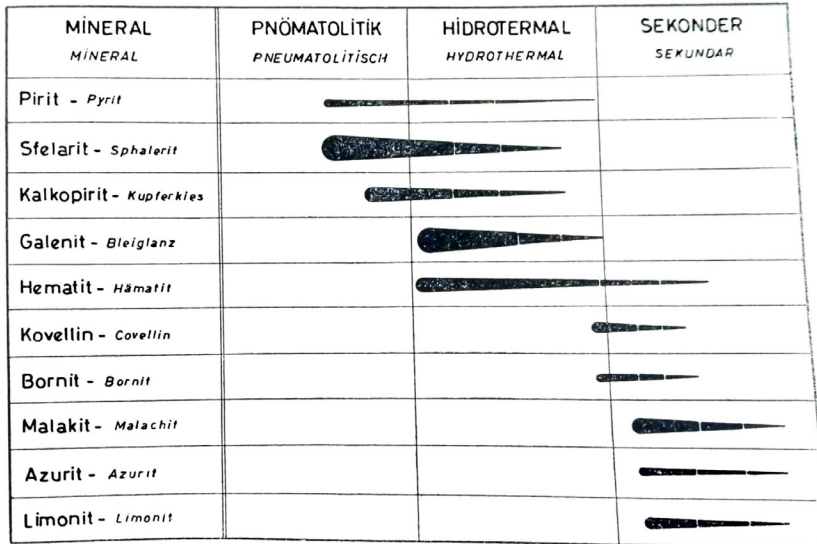


Abb. 6. Paragenese und Vererzungsphasen der Bağırkaç - Erzminerale.

III) einen deutlichen Beweis. In diesen Diagrammen sind ausser den Hauptelementen der Mineralien auch die Spurenelemente eingezeichnet. Das Zinn (Sn), das mit jedem der drei Mineralien gemeinsam vorkommt, kann für die genetische Deutung herangezogen werden. Wie wir es in der Regel wissen, ist das Zinn das charakteristische, lithophile Element der pneumatolytischen Phase. Da diese drei Mineralien nach den mikroskopischen Untersuchungen als gleichaltrig erkannt wurden und ausserdem das Element Zinn gemeinsam enthalten, wird ihre pneumatolytische Genese bestätigt. Auf dem Röntgenfluoreszenzdiagramm vom Bleiglanz (Anlage IV) wird das Element Zinn nicht beobachtet. Diese Feststellung stimmt mit den mikroskopischen Ergebnissen genau überein.

Unter dem Gesichtspunkt der petrologischen Kriterien können wir die Entstehungsbedingungen des Bağırkaç - Zinkblendekristalls unter Zuhilfenahme der isogenetischen Mineralparagenesen in einen engen Bereich einstufen. Er würde 500 - 1000 Bar Druck und 400 - 500°C Temperatur entsprechen. Diese genauen physikalisch - chemischen Werte bilden das Fundament unserer Untersuchungen über den Zinkblendemischkristall.

II. 2. Das Karakoca - Vorkommen

Die analytischen Werte der kontakt metasomatischen Zinkblenden, die in der Gasphase kristallisiert sind, werden für die Herleitung der allgemeinen Regeln sicher nicht reichen. Deswegen wurden auch die Werte hydrothormaler Karakoca (Simav) - Zinkblenden, die an Granite gebunden 150 km östlich vom Eybek - Granodioritmassiv auftreten und auch ein ganz anderes Entstehungsalter besitzen, herangezogen. Somit konnte auch die Beeinflussung des hydrothermalen Bereiches auf die Entstehung des Zinkblendemischkristalls berücksichtigt werden.

Wie in DORA (1969 a) ausführlich berichtet, ist das Karakoca - Granitmassiv palingener Herkunft. In der gleichen Arbeit wurde die Entstehung, nach der Korrelation mit dem Eğrigöz - Granitmassiv auf die Liassisch - Jurassische Hauptmetamorphose des Menderesmassivs (BRINKMANN 1967) zurückgeführt. Das Zinkblendevorkommen von Karakoca ist in der hydrothermalen Phase gabildet. Wahrscheinlich wurden die Metallkationen aus den Schiefen und Paragneisen, die durch Anatexis verschmolzen waren, gewonnen.

Die Erzgänge von Karakoca verfolgen die 110° - 130° streichenden albit tonalitischen Dykes, die den Granit durchsetzen. Nach der Erstarrung der granitischen Gesteine wurde die Restschmelze mit der Zeit basischer und bekam eine tonalitische Zusammensetzung und stieg als Dykes entlang der tektonischen Linien auf. 3 km WNW vom Dorf Karakoca, wo diese Dykes sich haufen, treten ein 1,5 km langer Haupterzgang und mehrere 50 bis 100 m lange, parallele Nebengänge auf. Das Gebiet, wo die Erzgänge sich konzentrieren, fällt auf den Grenzbereich zwischen Granit und Migmatit (Abb. 7). In der Regel markieren die Erzgänge die Störungszonen. Der Hauptgang streicht in 120°E Richtung und taucht mit 55°-80° nach SW ein. Nach der Richtung der harnische ist festzutellen, dass der SW Block relativ zum NE Block abgesunken ist.

Den Mineralieninhalt der Karakoca - Ergänge bilden Bleiglanz, Zinkblende, Kupferkies, Pyrit und Hämatit. Diese Mineralien entstanden in drei Vererzungsperioden (Abb. 8). Die Zinkblende wurde mit dem Bleiglanz zusammen in der zweiten, mesothermalen Mineralisationsphase kristallisiert. Auch hier sind die Entmischungskörner vom Kupferkies parallel den kristallographischen Richtungen (III) angeordnet. Die tektonisch beeinflussten Zinkblenden

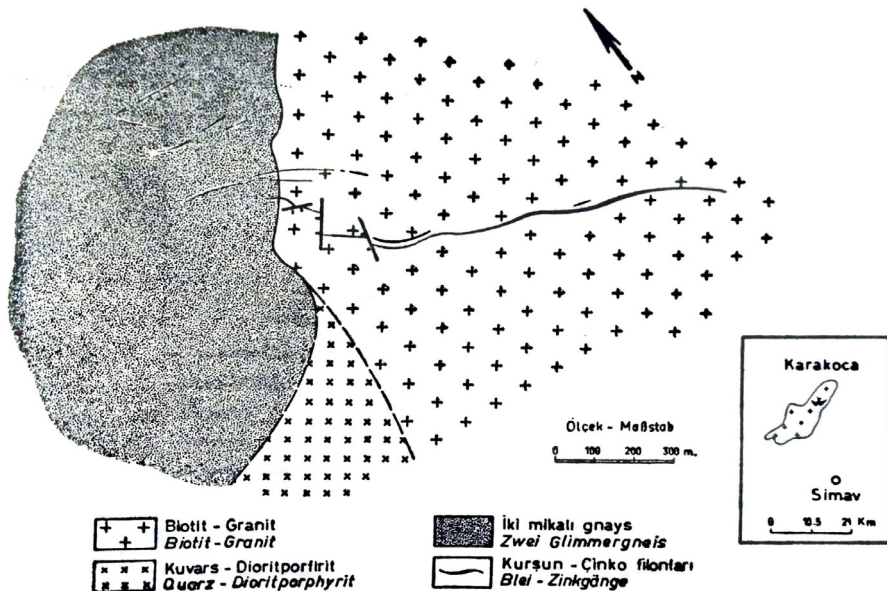


Abb. 7. Geologische Karte der Karakoca Vorkommen

zeigen einen leichten Anisotropieeffekt.

Beim Vorkommen von Karakoca können die physikalisch - chemischen Kristallisationsbedingungen der Zinkblende nicht mit gleicher Exaktheit wie bei Bağırkaç festgestellt werden. Trotzdem zeigen die Begleitmineralparagenesen, dass die Zinkblendemineralisation in der hydrothermalen Phase stattgefunden hat. In der Tabelle I, wo die semiquantitativ spektroskopischen Analysenwerte angegeben sind, werden keine charakteristischen katathermalen Elemente beobachtet. Auf der anderen Seite charakterisieren die Kupferkiesentmischungskörper in der Zinkblende eine Entstehungstemperatur von 300°C.

Somit können wir für den Entstehungsbereich der Karakoca - Zinkblende eine Temperatur von 200° bis 300°C annehmen. Da in den tektonischen Zonen, wo die hydrothermale Minerilisation sich absetzt, offenene Systeme herrschen, ist in diesem Fall mit einem niedrigen Druck von 100 bis 200 Bar zu rechnen.

III. DISKUSSION DER ANALYTISCHEN ERGEBNISSE

Die aus den verschiedenen Lagen der Bağırkaç - Erzzone (Abb.

KARAKOCA CEVHER MİNERALLERİ PARAJENEZİ
PARAGENESE VON KARAKOCA ERZMINERALIEN

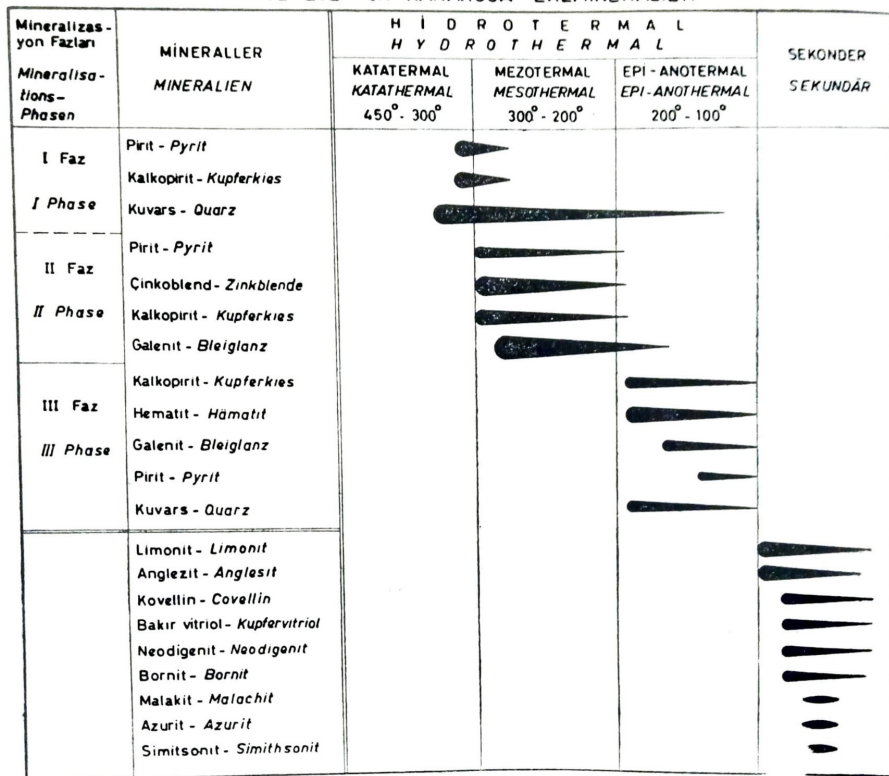


Abb. 8. Paragenese und Vererzungsphasen der Karakoca - Erzminerale

TABELLE I
Elemente

Probe	Ce	Ag	Cd	Ga	Fe	Mn	Ni	Mo	Sn	W	Sb	Cu
GL - 7	(S)	(+)	+	—	++++	(+)	—	—	—	—	—	+
GL - 7A	—	+	++	+	++++	++	—	—	—	—	(+)	++
K - 15	(S)	+	++	+	++++	++	—	—	—	—	—	++
K - 19	S	+	++	—	++++	++	—	—	—	—	S	++
K - 20	—	+	++	(S)	++++	++	—	—	—	—	—	++

[(+) bedeutet ein Viertel des höchsten Wertes vom Element. Wenn dieses Zeichen in Klammern genommen wird, verringert sich der Wert auf die Hälfte. S : Spuren, Fe : 2000 - 10000 ppm, Mn : 1000 - 6000 ppm, Cd : 600 - 2000 ppm, Cu : 100 - 800 ppm, Ag : 50 - 300 ppm, Ge : 80 - 400 ppm, Ca : 10 - 50 ppm.]

3) genommenen Proben wurden mit dem Stereomikroskop nach den einzelnen Mineralien getrennt. Die reinen Zinkblendekristalle sind nachher nasschemisch analysiert worden, um den quantitativen Eisengehalt zu bestimmen. Die Eisengehalte wurden auf den Molwert des Pyrrhotins, der sich mit Zinkblende diadoch mischt, berechnet. Ausserdem wurden von gleichen Zinkblendeproben röntgen - diffraktometrisch und mit der Debye - Scherrer - Kammer die a_0 - Gitterkonstante bestimmt. Auf der Tabelle II sind die a_0 - und FeS - Werte der gleichen Zinkblendeproben aufgetragen.

Wenn die FeS Mol - und a_0 - Werte in ein Koordinatensystem eingetragen werden, stellt man fest, dass die Punkte dem VEGARD Gesetz folgend auf einer Geraden liegen (Abb. 9). KRAUSE (1981) konnte bei der FeS - Mol - und a_0 - Messung an 23 Zinkblendeproben, die von verschiedenen Lagerstätten stammen, die Abbiegung der genannten Kurve über 10 % FeS - Molgehalt zeigen. Die a_0 - X (FeS Molgehalt) Kurve, die für das Bağırkaçvorkommen aufgestellt ist, läuft bis zu 10 % FeS - Molgehalt mit der von KRAUSE (1951) annähernd parallel. Bei unseren Proben war es nicht möglich den hochprozentigen FeS - Bereich der Kurve zu untersuchen. Es ist

TABELLE II

Probe	a_0	FeS % Mol
B - 5	5,4115 \mp 0,0006 Å°	1,64
B - 7	5,4121 \mp 0,0006 Å°	2,01
B - 9	5,4152 \mp 0,0006 Å°	4,78
B - 12	5,4128 \mp 0,0006 Å°	2,74
B - 13	5,4127 \mp 0,0006 Å°	2,56
B - 15	5,4124 \mp 0,0006 Å°	2,41

aber höchst wahrscheinlich, dass auch unsere Kurve wie die von KRAUSE (1961) über 10 % FeS - Molgehalt sich in Richtung der FeS-Molaschse krümmt. Somit wird augenscheinlich, dass auch in den untersuchten Zinkblendevorkommen das VEGARD - Gesetz bis zu 10 % FeS - Molgehalt stimmt. Für das Karakocagebiet wurde kein besonderes Diagramm aufgestellt; aber die berechneten FeS - Mol und a_0 - Werte passen mit der obigen Kurve zusammen. Danach kann unterstrichen werden, dass die gleiche Regel auch für die hydrothermalen Lagerstätten gilt.

Dagegen lässt sich bei den a_0 - X - Werten der synthetischen Zinkblenden von kleinsten bis grössten Werten eine Gerade hindurchziehen (SKINNER et. al. 1959, BARTON & TOULMIN 1966). Auf die Abbildung 10 sind die Kurven der synthetischen und natürlichen Zinkblenden eingetragen. In Hinsicht des FeS - Molgehaltes kann zwischen den Kurven der synthetischen und natürlichen Zinkblenden unterschiede von 5 % und mehr festgestellt werden. Die deutliche Gitterkonstantenvergrößerung der natürlichen Zinkblenden kann mit der Aufnahme von MnS (Alabandin) und CdS (Greenokit) neben FeS in die Zinkblende erklärt werden. Die Ersetzung der Kat-

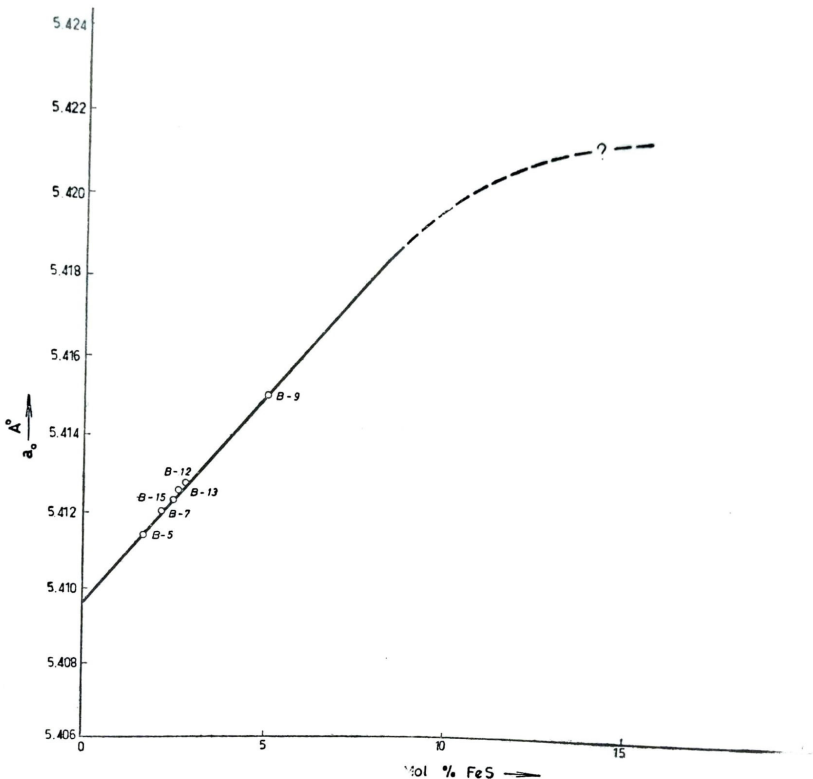


Abb. 9. Das Beziehungsdiagramm zwischen FeS Mol % und den a_0 Gitterkonstanten des Zinkblendemischkristalls beim Bağırkaç - Vorkommen. Die Probennummern korrespondieren mit denjenigen der Abb. 3.

ionen, die Ionenradien von verschiedener Grösse haben, verursacht sowohl eine Gitterkonstantenvergrößerung als auch die Änderung des Metall - Schwefelverhältnisses.

Dieser Befund beweist damit, dass die röntgenographisch berechneten a_0 - Werte der natürlichen Zinkblenden auf die synthetischen a_0 - X - Diagramme nicht angewendet und davon das FeS - Mol nicht abgelesen werden können. Auch das Diagramm von KRAUSE (1961), das aus verschiedenen natürlichen Zinkblendewerten aufgestellt ist, beseitigt dieses wichtige Problem nicht. Denn die lokalen physikalisch - chemischen Bedingungen und die Zusammensetzung der Erzlösungen beeinflussen den a_0 -Parameter der in verschiedenen Lagerstätten entstehenden Zinkblendekristalle. Wie in dieser Untersuchung versucht wurde, verspricht es bessere Ergebnisse zu erzielen, wenn von gleichen Erzprovinzen und Vererzungsphasen selbständige a_0 -X Diagramme vorbereitet werden.

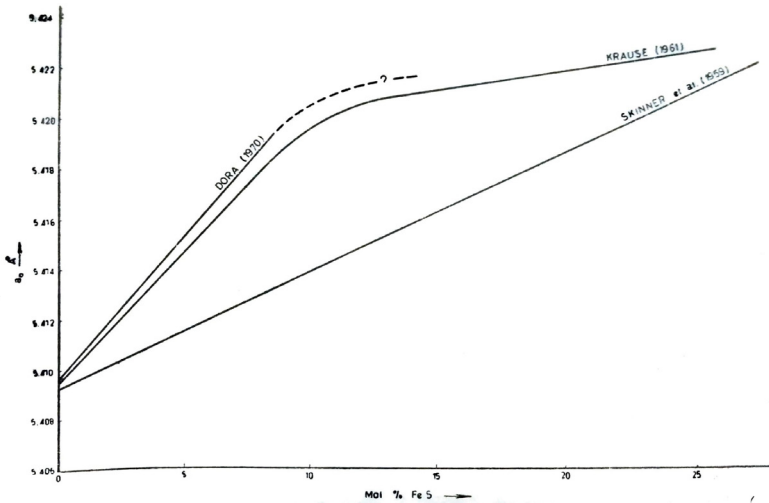


Abb. 10. Vergleich der a_0 - X_{FeS} Diagramme der synthetischen und natürlichen Zinkblenden. Die VEGARD - Kurven der natürlichen Zinkblendemischkristalle biegen bei grösseren Werten als 10 % FeS in Richtung der Abszissenachse ab.

IV. VERGLEICH DER ERGEBNISSE MIT SYNTHESEDIAGRAMMEN

In Abb. II ist das Synthesediagramm des ZnS - FeS pseudobinären Systems von KULLERUD (1953, 1964) zu sehen. Zwischen 140° und 894°C ist der β (Fe, Zn) S (Zinkblende) - Mischkristallbereich eingezeichnet. In diesem Bereich kann in die Zinkblende 4,5 % bis 38,9 % Mol Pyrrhotin aufgenommen werden. Ab 1020°C Temperatur tritt α (Fe, Zn) S (Wurtzit) auf, der auch den gleichen Prozentsatz Pyrrhotin enthält. Im linken Bereich der CK - Kurve

kristallisieren bis 140°C Pyrrhotin mit Überstruktur und β (Fe, Zn) S; von 140° bis 894°C Pyrrhotin mit NiAs - struktur und β (Fe, Zn) S sowie von 894°C bis 1165°C Pyrrhotin mit NiAs - Struktur und α (Fe, Zn) S Kristalle nebeneinander. Die Synthese wurde unter 150 atm. Druck vorgenommen. In diesem Diagramm hat der β (Fe, Zn) S - Kristall, der im LGF-Bereich auftritt, die gleiche Struktur wie die natürliche Zinkblende. Nach KULLERUD (1953) hängt der FeS - Gehalt der Zinkblende direkt mit der Entstehungstemperatur zusammen. Somit kann man über den FeS - Gehalt der natürlichen Zinkblenden die Entstehungstemperatur dieser Kristalle aus Diagrammen ablesen.

In Abb. 12 sind die Synthesediagramme von BARTON & TOULMIN (1966) und CHERNYSHEV & ANFILOGOV (1967) zusammengefasst. Es wird beobachtet, dass die binäre Zinkblende - Pyrrhotinkurve (A) vom 46 ± 1 % FeS - Molwert bei 350°C zum 56 ± 1 % Molwert bei 850°C sehr steil ansteigt. Dazu werden rechts dieser Kurve Zinkblende -Sbbereiche, die spärlich Pyrit, Pyrrhotin und Schwefel enthalten, ausgeschieden. Der Invariantpunkt dieser Subbereiche (wo die Zinkblende mit Pyrit, Pyrrhotin und Schwefel im Gleichgewicht steht) liegt bei 742°C Temperatur und 13 ± 2 % Mol - Pyrrhotingehalt. Links der Kurve treten die Zinkblende + Pyrrhotin (Troilit) + (Eisen) - Mineralphasen auf. Oberhalb 895°C fangen beim 56 % Mol - FeS haltigen Bereich die Polytypen, die kristallographisch nicht exakt identifiziert werden, an. Es wird somit festgestellt, dass der Umwandlungspunkt von Zinkblende zu Wurtzit bis zu dieser Temperatur absinken kann. Das gleiche Phänomen ist auch von KULLERUD (1953) beobachtet worden. Die natürlichen Wurtzite, die heute in den Erzlagerstätten angetroffen werden, sind die metastabilen Modifikationen der kubischen 3C - Zinkblende. Da in letzter Zeit aus Magmatiten und Meteoriten Zinkblende erwähnt wird, ist es durchaus möglich in diesen Gesteinen den stabilen Wurtzit zu treffen.

BARTON & TOULMIN (1966), die das Fe-Zn-S System zwischen 580°C und 850°C untersucht haben, konnten feststellen, dass die Kurve B vom 13 ± 2 . % FeS - Molwert bei 742°C zum 19 ± 2 % FeS - Molwert bei 580°C verläuft. Ausserdem vermuteten sie, dass diese Kurve bei den abnehmendert Temperaturen in Richtung der niedrigeren FeS - Molwerte abbiegen würde. Nach den Untersuchungen von CHERNYSHEV & ANFILOGOV (196), die die Synthesen unter

den hydrothermalen Bedingungen bis zu 350°C fortgesetzt haben, wurde gezeigt, dass die Kurve bis zum 30 % FeS - Molgehalt in gleicher Richtung andauert (Abb. 12).

Die grosse Diskrepanz zwischen den obengenannten Diagrammen (Abb. 11 und 12) in Hinsicht der ZnS - FeS - binären Kurve, rührt daher, wie auch in BARTON & TOULMIN (1966) bewiesen wird, dass bei KULLERUD (1953) der Schwefeldampfdruck (fS_2) nicht kontrolliert wurde. Wenn der Schwefeldampfdruck nicht berück-

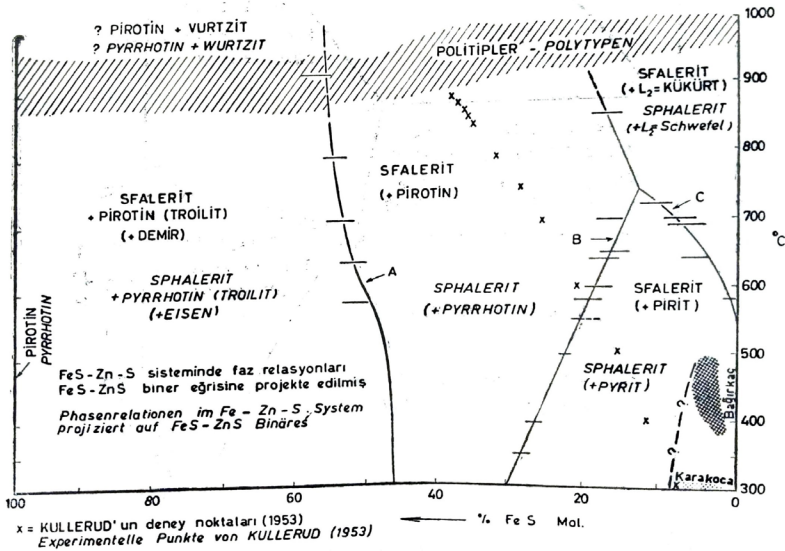


Abb. 12. Die Zusammensetzung der Zinkblenden im Gleichgewicht mit verschiedenen anderen Phasen, die in Klammern angegeben sind, im Fe-Zn-S System. Die Phasengrenzen sind für 1000 atm. Druck korrigiert (Die Diagramme von BARTON and TOULMIN (1966) und von CHERNYSHEV and ANFILIGOV (1967) sind vereinigt). Die gestrichelte Kurve, die die Stabilitätsbereiche der hydrothermalen (Karakoca) und kontakt - metasomatischen (Bağırkaç) Zinkblenden verbindet, ist der Phasengrenze zwischen Sphalerit (+ Pyrit) und Sphalerit (+ Pyrrhotin) parallel.

sichtigt wird, tritt bei 850°C eine Molldifferenz von 20 % FeS - und bei 700°C von 25 % FeS auf.. Diese binäre Zinkblende - Pyrrhotin (Troilit) Kurve kann auf die natürlichen Zinkblendevorkommen nicht angewendet werden, da die natürlichen Zinkblenden solche hohen FeS - Gehalte nicht enthalten und das Mineral Troilit in diesen Para-

genesen nicht vorkommt. Da aber diese Kurve gegen die Änderung des gesamten Druckes empfindlich ist (unter 1 kb ist bei 0° - 12, bei 250°C - 7, bei 450°C - 5, bei 580°C - 4 und bei 850°C - 3 % FeS - Mol Differenz berechnet), kann sie in den Zinkblende enthaltenden Meteoriten als Paläomanometer benützt werden. Dagegen wurde bei der Kurve B die Beeinflussung des 1 kb Druckes zwischen 742°C und 325°C als - 1 und - 3 % FeS- Molwert berechnet. Obwohl es synthetisch noch nicht nachgeprüft ist, wird angenommen, dass der Gesamtdruck des Systems keinen bedeutenden Einfluss auf die Paragenese ausüben wird. Später würden wir aber überlegen müssen, ob diese grossen Diskrepanzen zwischen den synthetischen und den analytischen Werten nicht vom Einfluss des Druckes stammen.

Die physikalischen Werte den Bağırkaç- und Karakoca - Vorkommen, die nach petrologischen Überlegungen und analytischen Messungen festgestellt waren, wurden in die Diagramme in Abb. 11 und 12 eingetragen. Aus der Abb. 11 ist zu ersehen, dass der Bereich für Bağırkaç - Zinkblendekristalle 10 % FeS - Molgehalt weit von der Phasengrenze des β (Fe,Zn)S Mischkristalles liegt. Da die unter dem Mikroskop sortierten Zinkblendekristalle keinen zonaren Bau aufweisen, ist anzunehmen, dass bei der Kristallisation das thermodynamische Gleichgewicht erreicht wurde. Trotzdem besteht eine sehr beachtliche Differenz. Diese Tatsache zwingt uns, das Synthesediagramm von KULLERUD (1953) mit grossem Vorbehalt auf die natürlichen Vorkommen anzuwenden. Höchstwahrscheinlich kommt diese Diskrepanz daher zustande, dass beim genannten Diagramm die Kontrolle des Schwefeldampfdruckes unterlassen wurde. Die petrologischen und analytischen Werte des hydrothermal entstandenen Karakoca - Vorkommens passen in das Diagramm relativ besser hinein. Da aber die physikalischen Konstanten der hydrothermalen Lagerstätten noch unsicherer sind, ist das KULLERUD (1953) - Diagramm auch hier nur mit anderen Ergebnissen zusammen als zusätzliches Kriterium zu benützen.

Auch in der Abb. 12 bleiben die Bağırkaç- und Karakoca - Zinkblendebereiche von der Zinkblende + (Pyrrhotin) - Phasengrenze weit entfernt. Die Ursache dieser Diskrepanz geht wieder auf die Schwefeldampfdruckunterschiede zwischen den natürlichen und synthetischen Systemen zurück. Da in natürlichen Vorkommen Pyrrhotin keine ideale, stöchiometrische Zusammensetzung hat,

wird auch seine Aktivität von Laboratoriumswerten abweichen. Ausserdem spielen noch die neben FeS isomorp in die natürlichen Zinkblenden aufgenommenen MnS - und CdS - Verbindungen eine wichtige Rolle. Dagegen konnte in diesen Diagrammen eine gemeinsame Eigenschaft der analytischen Ergebnisse und der synthetischen Phasengrenzen festgestellt werden. Sowohl in den Syntheseprodukten von BARTON & TOULMIN (1966) und CHERENYSHEV & ANFILOGOV (1967) als auch in den natürlichen Vorkommen nimmt der FeS-Gehalt der Zinkblende mit zunehmender Temperatur ab. Die Kurve, die die Endglieder der FeS - enthaltenden Bereiche der Bağırkaç - und Karakoca- vorkommen verbindet, läuft der Phasengrenze zwischen Zinkblende + (Pyrit) und Zinkblende + (Pyrrhotin) annähernd parallel. Dieses Ergebniss kann die angetroffenen, hohen FeS - Gehalte der natürlichen, niedrigthermal entstandenen Zinkblenden erklären. Danach sollte uns der hohe FeS - Gehalt von manchen gelben Honig- blenden nicht verwunden.

Auf dem Diagramm in Abb. 13 sind der Schwefeldampfdruck und die Temperatur der Synthesenreaktionen sowie der FeS - Gehalt der Zinkblende mitberücksichtigt worden. Der Schwefeldampfdruck und die Entstehungstemperatur der in den Diagrammen eingetragenen Mineralparagenesen wurden nach der synthetischen Elektrum - Tarnischmethode (BARTON & TOULMIN, 1964 a, 1964 b) festgestellt und durch theoretische Berechnungen kontrolliert. Aus diesem Diagramm kann die Entstehungstemperatur der Zinkblende unter Zuhilfenahme der begleitenden Paragenesen abgelesen werden. Nur müssen diese Paragenesen zwischen dem Schwefeldampfdruck und der Temperatur univariante Reaktionen haben. In diesem Fall stellen die Durchkreuzungspunkte der oben genannten Phasengrenzen und der Pyrrhotinlinien der Zinkblende die möglichen Entstehungstemperaturen der Bağırkaç - und Karakoca - Zinkblenden dar. Die Stabilitätsbereiche sind in die Abbildungen eingetragen. Die Anwendung auf die Bağırkaçlagerstätte, die nach der Mineralparagenese für dieses Diagramm in Frage kommt, bringt keine genauen Resultate. Diese Diskrepanz kann nur mit der Abweichung des S_2 - Dampfdruckes in natürlichen Vorkommen (da der

Pyrrhotin nicht in idealer stöchiometrischer Zusammensetzung auftritt) und mit dem Einfluss des totalen Druckes auf den FeS - Gehalt der Zinkblende erklärt werden.

Aus dem $d(102)$ - Wert des in der Paragenese vorkommenden Pyrrhotins kann seine stöchiometrische Zusammensetzung berechnet werden (ARNOLD 1962). Zuerst können wir die aus petrologischen Untersuchungen festgestellte Temperatur und den aus $d(102)$ - Werten ermittelte N_{FeS} - Prozentsatz auf die

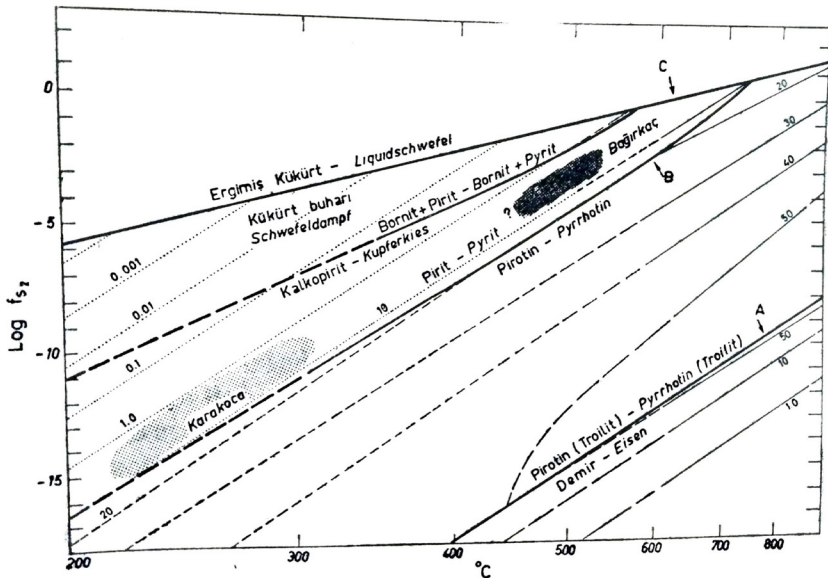


Abb. 13. Die Variation in der Zusammensetzung der Zinkblende (in Molprozent FeS) im Gleichgewicht mit Eisen, Pyrrhotin oder Pyrit als eine Funktion des Schwefeldampfdruckes und der Temperatur (Nach BARTON and TOULMIN (1966)). Die Stabilitätsbereiche der Böğürkaç- und Karakoca-Zinkblendekristalle liegen im Gebiet, das durch die Phasenkurven Pyrrhotin/Pyrit und Kupferkies/Bornit + Pyrit begrenzt wird.

in TOULMIN & BARTON (1964) angegebene Formel anwenden und den S_2 - Schwefeldampfdruck berechnen. Nach Vergleichen der im Synthesediagramm enthaltenen und berechneten Werte, kann die Brauchbarkeit dieser Diagramme für unsere Provinz entschieden werden. Da im Böğürkaç - Vorkommen Pyrrhotin sehr spärlich auftritt, konnte leider diese kontrollrechnung nicht durchgeführt werden. Aber es ist sicher, dass die im Diagramm

beobachtbare Diskrepanz auch in den berechneten Werten sich bemerkbar machen wird.

V. ERGEBNISSE

Um die analytischen Werte der natürlichen Minerallagerstätten mit den Synthesediagrammen vergleichen zu können, müssen zunächst die Entstehungsbedingungen der als Modeli gewählten Vorkommen nach petrologischen Kriterien festgestellt werden. Nach den Index - Mineralpagenesen konnten über Entstehungsbedingungen der untersuchten Zinkblenden bei den kontakt - metasomatischen Lagerstätten sichere, dagegen bei den hydrothermalen Lagerstätten vermutliche Angaben gemacht werden.

Wenn die FeS - Gehalte des untersuchten, natürlichen Zinkblende- mischkristalls und die a_0 - Gitterkonstanten dieser Kristalle in ein Koordinatensystem eingetragen werden, in dem FeS auf x - und a_0 auf y - Achse sich ändern, konnte festgestellt werden, dass die Punkte bis zu 10 % FeS - Gehalt dem VEGARD Gesetz folgen. Dagegen liegen die Punkte bei den synthetischen Kristallen bis zu einen FeS - Gehalt von 40 % auf einer Gerade. Die Abbiegung der Kurve in FeS - Achsenrichtung bei den natürlichen Vorkommen ist wahrscheinlich mit der Aufnahme von MnS - und CdS - Mineralien und mit der Abweichung des Pyrrhotins von der stöchiometrischen Zusammensetzung (es verursacht die Änderung der Pyrrhotinaktivität und der freien Gibbsenergie des Mischkristalls) zu erklären. Dieses Ergebniss zeigt, dass die röntgenographisch berechneten a_0 - Werte auf die aus Syntheseprodukten aufgestellten Kurven nicht angewendet werden dürfen, um den FeS - ;Molwert der natürlichen Zinkblendemischkristalle zu bestimmen. Nur können Kurven, die für jede Provinz eigens vorbereitet werden, die Fehler einigermassen beseitigen.

Die Kristallisationsbereiche der Bağırkaç - und Karakoca Zink-blendevorkommen, die in die Abbildungen 11 und 12 eingetragen sind, stimmen mit den Phasengrenzen der synthetischen Diagramme nicht überein. Diese Diskrepanz wurde durch den Unterschied des Schwefeldampfdruckes in den natürlichen Vorkommen gegenüber den Laboratoriumversuchen erklärt. Nach dem Vergleich der Synthesergebnisse von BARTON & TOULMIN (1966) und CHERNYSHEV & ANFILOGOV (1967) mit denen der natürlichen

Zinkblende vorkommen wurde ein wichtiges, neues Phänomen herausgestellt. Im Gegensatz zu älteren Anschauungen wurde, wie auch in den letzten Syntese diagrammen hingewiesen wird, die Abnahme des FeS - Gehaltes der Zinkblende mit zunehmender Temperatur festgestellt. Dieses Ergebnis erklärt die hohen FeS - Gehalte der niedrigthermal gebildeten Zinkblenden, die bis jetzt sehr schwer zu deuten waren.

Das Diagramm in Abb. 13 ist hoffnungsvoller für die Anwendung auf natürliche Lagerstätten. Wenn die Zinkblende in Begleitung der in der Abdildung angegebenen univarianten Mineralfazies auftritt, können unter Zuhilfenahme des FeS - Gehaltes und der Mineralphasengrenzen, die pseudoinvarianten Entstehungstemperaturen abgelesen werden. Nur ist es Vorbedingung, dass die Pyrrhotin der Pyrit - Pyrrhotin - Paragenesen annähernd stöchiometrische Zusammensetzung hat. Diese kann nach dem $d(102)$ - Wert des Pyrrhotins berechnet werden. Das Bağırkaç - Vorkommen, das nach der Paragenese auf das genannte Diagramm angewendet werden kann, liefert keine genauen Ergebnisse. Dies ist sicher darauf zurückzuführen, dass der Pyrrhotin der Paragenese nicht in stöchiometrischer Zusammensetzung auftritt und der totale Druck den FeS - Gehalt der Zinkblende beeinflusst.

LITERATURVERZEICHNIS

- Arnold, R. G. (1962) : Equilibrium relations between pyrrhotite and pyrite from 325° to 743°C. — *Econ. Geol.* 75, 72 - 90.
- Aslaner, M. (1965) : Etüde géologique et pétrographique de la region d'Edremit - Havran (Turquie). — *Pub. d. L'Ins. d'Etud. et d. Rech. Min. d. Turc.*, No. 119, 1 - 98, Ankara.
- Barton, B. P. Jr. & Toulmin, P. III (1964 a) : The electrom - tarnish method for the determination of the fugacity of sulfur in laboratory sulfide systems. *Geochim. et Cosmochim. Acta.*, V. 28, 619 - 640.
- (1964 b) : Experimental determination of the reaction chalcopyrite + sulfur = pyrite + bornite from 350 to 500°C. - *Econ. Geol.*, V. 59, 747 - 752.
- (1966) : Phase relations involving sphalerite in the Fe - Zn - S System. *Econ Geol.*, V. 61, 815 - 848.
- Brinkmann, R. (1971) : Die Südflanke des Menderes - Massivs bei Milas, Bodrum und Ören. *Scien Rep. of the Fac. of Scien. Ege Uni.* No.43,

İzmir.

- Chernyshev, L. V. & Anfilogov, V. N. (1967) : Experimental data on the composition of sphalerite in association with pyrrhotite and pyrite at temperatures of 350° to 500°C. - Doklady, V. 176, 209 - 211.
- Dora, O. Ö. (1969 a) : Karakoca Granit Masifinde Petrolojik ve Metallojenik etüdler. MTA, Mecmuası, Nr. 73, 10-26. Ankara.
- (1969 b) : Kontakt metasomatik Pb - Zn yataklarında Çinkoblend - Pirotit ve Granat karışım kristallerinin jeolojik termometre olarak kullanılması. TÜBİTAK II Bilim Kongresi, Yer Bilimleri Seksiyonu, (Özet, 68-69), Ankara.
- 1971) : The mineralogical investigation of the Fe - Zn - S system in connexion with kontakt - metasomatic and hydrothermal sphalerite deposits. - Scien. Rep. of the Fac. of Scien. Ege Uni., s. 1 -67, No.: 122.
- Gümüş, A. (1964) : Contribution à l'étude Géologique du secteur septentrional de Kalabak Köy - Eymir Köy (région d'Edremit), Turquie. - Pub. d. L'Ins. d'Etud. et d. Rech. Min. d. Turq. ,No. 117. 1 -109, Ankara.
- Krause, H. (1961) : Analytische und röntgenographische Untersuchungen natürlicher Zinkbienden. - N. Jb. Miner. Abh., 97, 143 - 164.
- Kullerud, G. (1953) : The FeS - ZnS System. A geological thermometer. - Norsk. Geol. Tidsskr., 32, 61 - 147.
- (1964) : Review and evaluation of recent research on geologically significant, sulfide - type systems. - Fortschr. Min., 41, 221 -270.
- Metz, P. & Winkler, H. G. F. (1964) : Experimentelle Untersuchung der Diopsidbildung aus Tremolit, Calcit und Quarz. - Naturw. 51, 19.
- Skinner, B. J. & Barton, B. P. Jr. & Kullerud, G. (1959) : Effect of FeS on the Unit Cell Edge of Sphalerite a Revision. Econ. Geol. 54, 1040- 1046.
- Toulmin, P. III & Barton, B. P. Jr. (1964) : A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite. - Geochim. et Cosmochim. Acta., V 28, 641 - 671.
- Winkler, H. G. F. (1966) : Der Prozess Anatexis : Seine Bedeutung für die Genese der Migmatite. - Tschermarks Min. u. Petr. Mitt. Bd. XI, H. 3-4.
- (1967) : Die Genese der metamorphen Gesteine. 2. Aufl. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 228.

TAFEL I

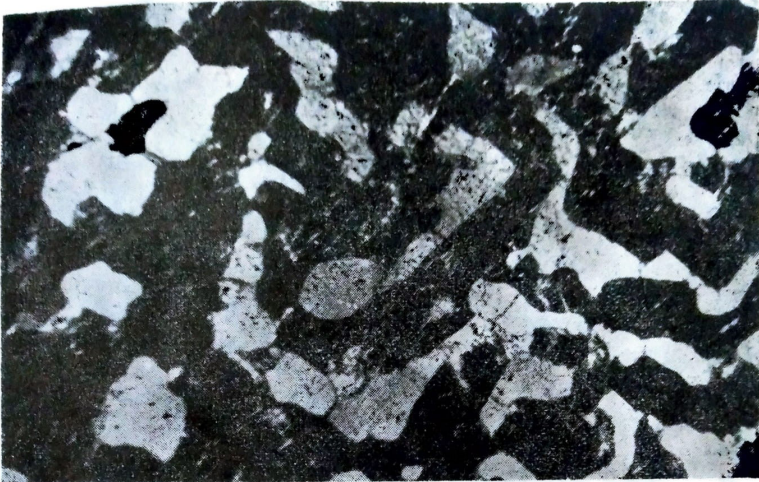


Photo 1. Die Reaktionstextur zwischen Kalifeldspat und Quarz ist nach den kristallographischen Richtungen orientiert. Die der (100) Fläche parallelen albitischen Pertitbildung ist jünger als das Eutektikum, 40X, NX.

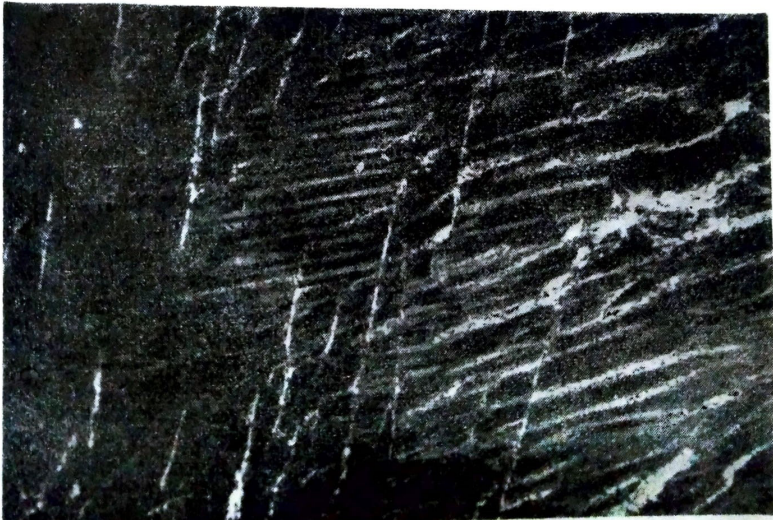


Photo 2. Im Mikroklin in zwei verschiedenen Richtungen entstandener albitischer Aderperthit. Die der (001) Fläche parallelen Pertitadern sind durch den Einfluss des Druckes lamelliert und gefältelt. Daneben sind die jüngeren Pertit II-Adern der (100) Fläche parallel. Die Schnittebene liegt annähernd in der (010) Fläche, 112X, NX.

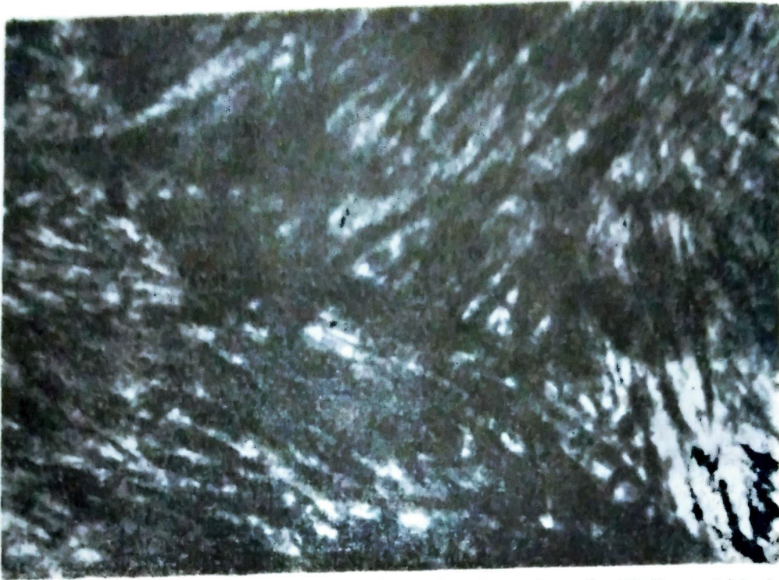


Photo 1. Quarz - Calcit - Wollastonitfels : Radial wachsende Wollastonitbündel in grossen Calcitkristallen, 40X, N//.



Photo 2. Idiomorphe Ferrosalit - Hedenbergitkristalle in Quarzmatrix. In achtseitigen, der (001) Fläche parallelen Basisschnitten sind die charakteristischen sich annähernd mit einem Winkel von 90° schneidenden Spaltflächen (110) zu beobachten, 112X, N//.

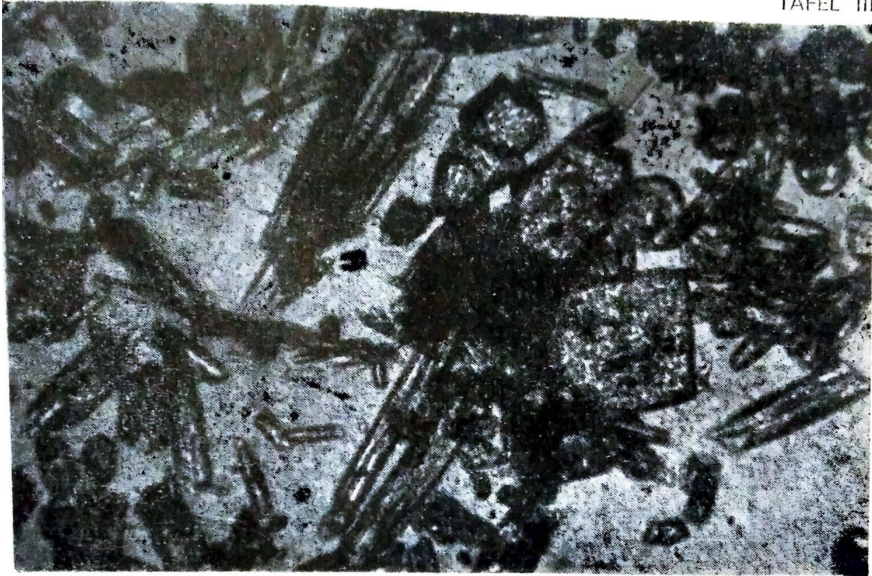


Photo 1. Calcit - Diopsid - Andraditfels : Die idiomorphen Zinkblendens (schwarz) und völlig symplektitisierten, undulös auslöschenden spheroidischen Andradite in der calcitischen Matrix. 40X, NX.

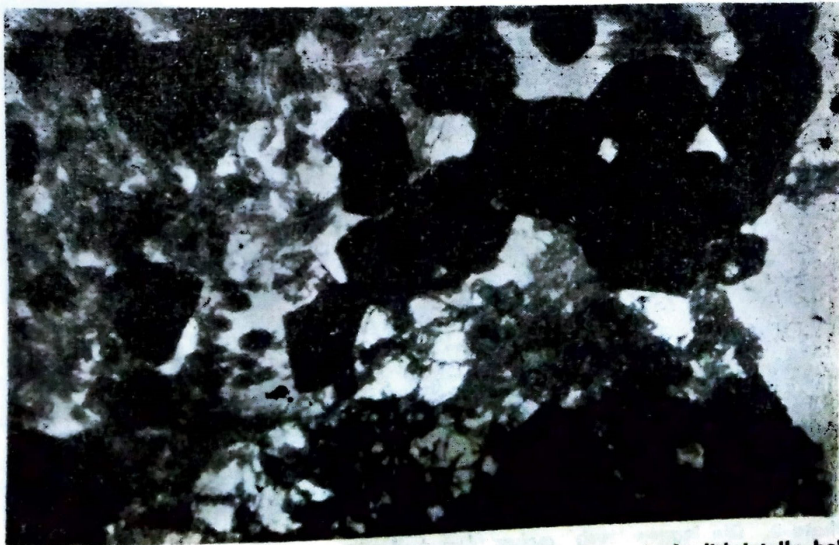


Photo 2. Quarz - Diopsid - Andraditfels. Die idiomorphen Andraditkristalle bei den leistenförmigen Diopsitkristalle wachsen in Quarz (weiss) hinein. 112X, N//.

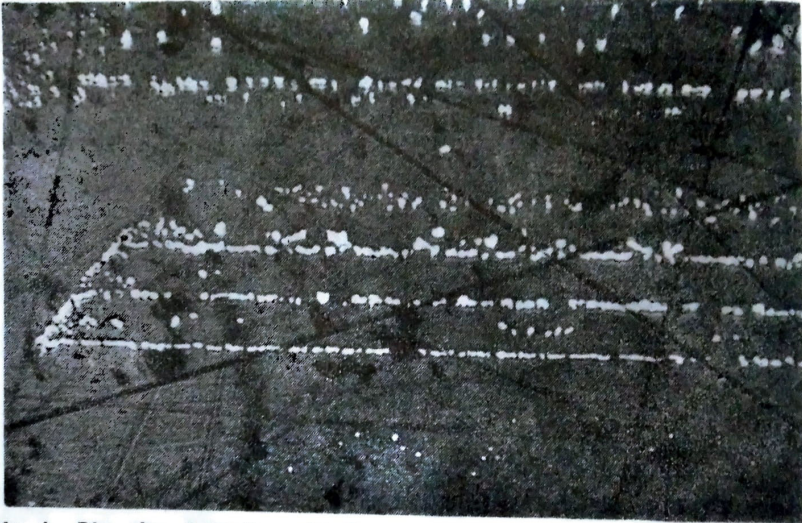


Photo 1. Die den kristallographischen Richtungen (III) parallel angeordneten Kupferkiesentmischungstropfen in früh kristallisierten Kernpartien der grossen Zinkblendekristalle, 140X, öl, N//.

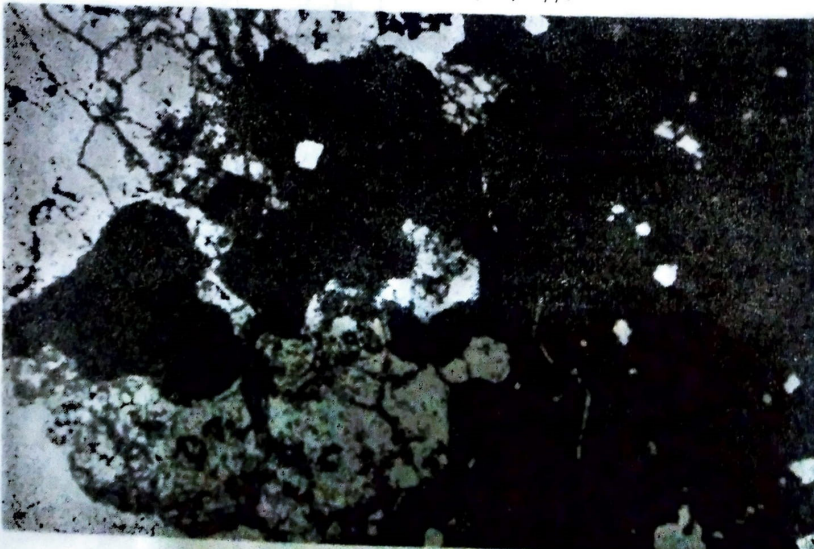
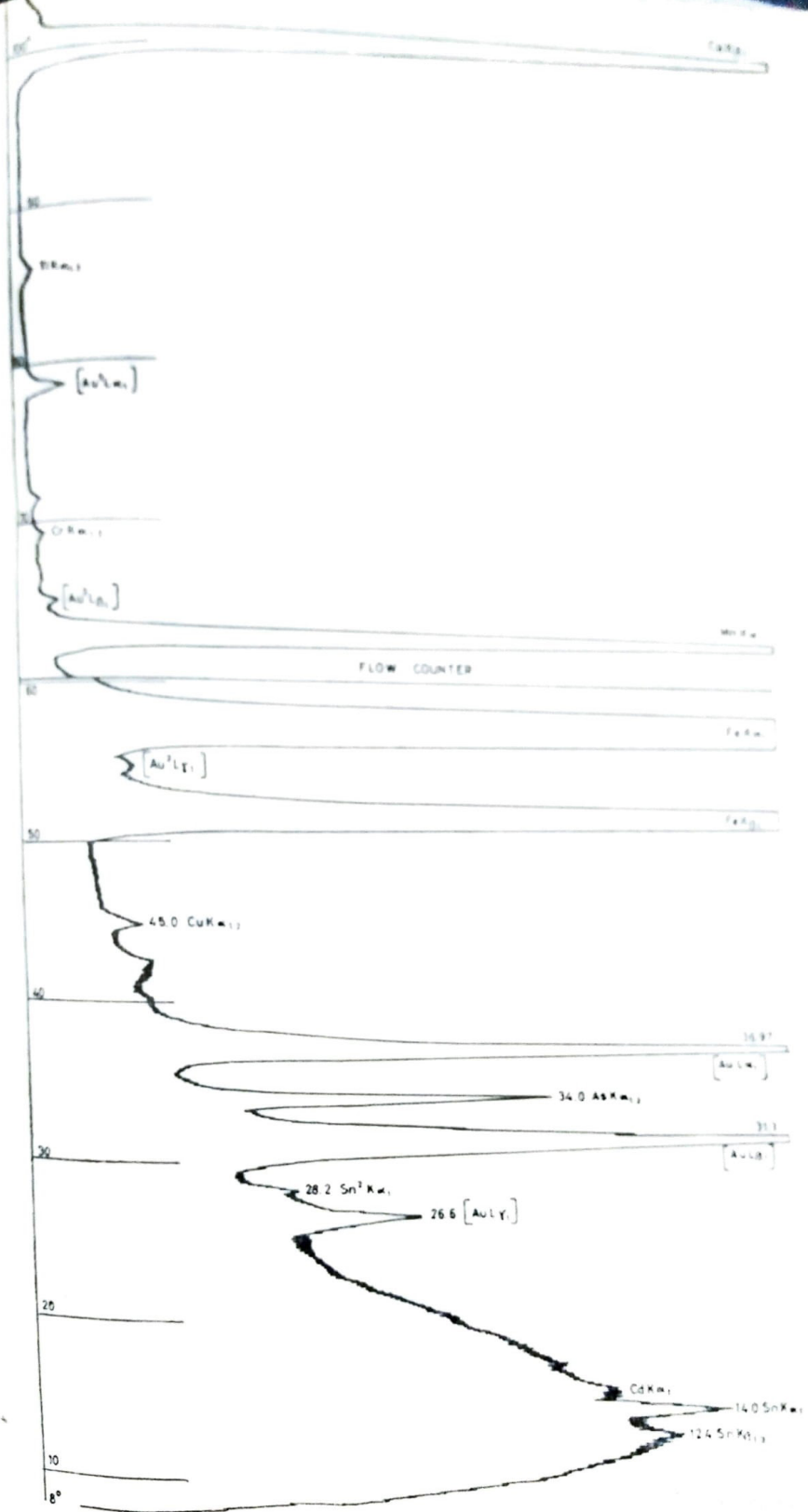
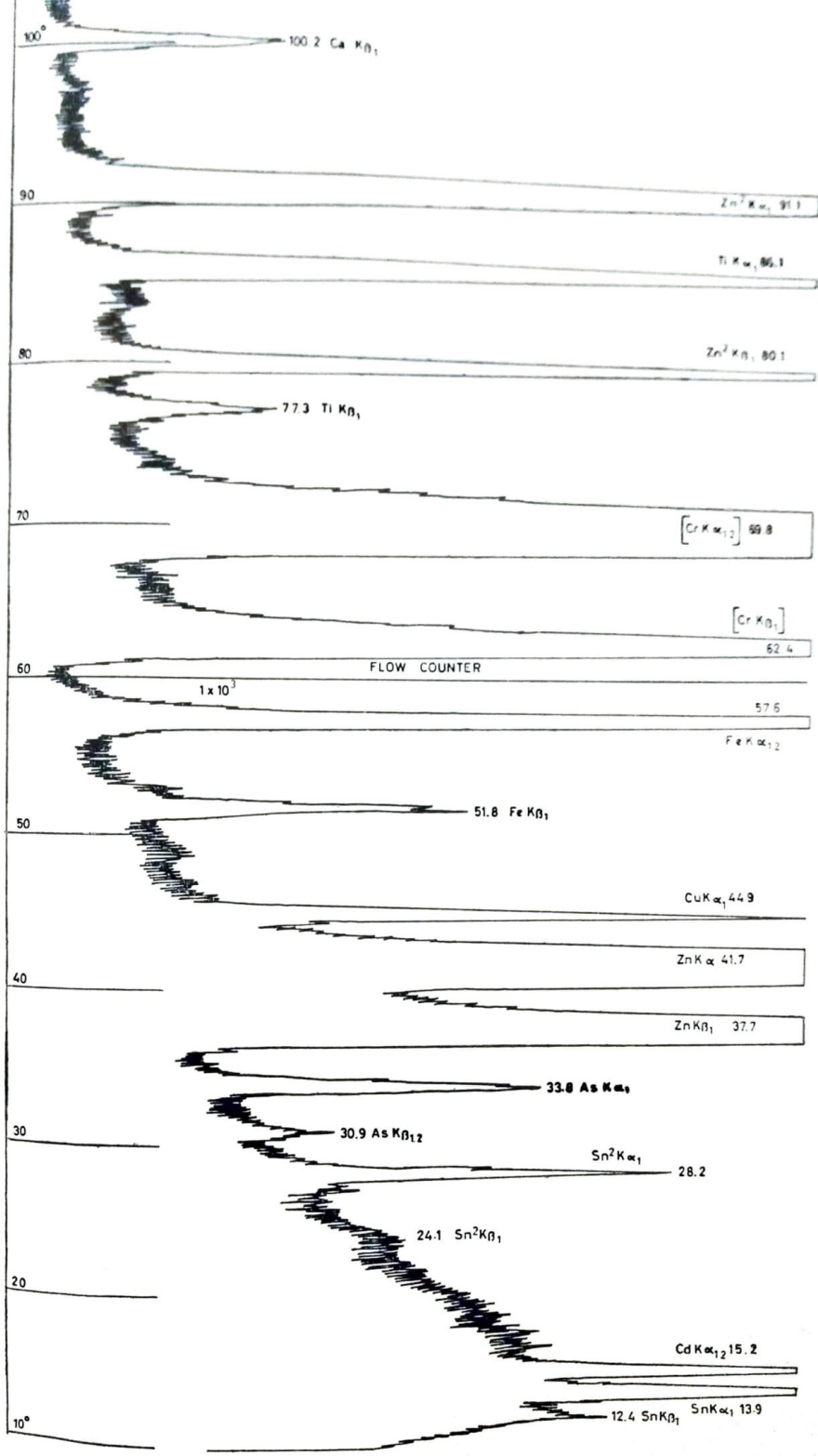


Photo 2. Die isogenetisch wachsenden Andradit - (weiss) und Zinkblende enthält deutliche Spaltflächen (III); Im Andradit sind dagegen kataclastische Risse zu beobachten.

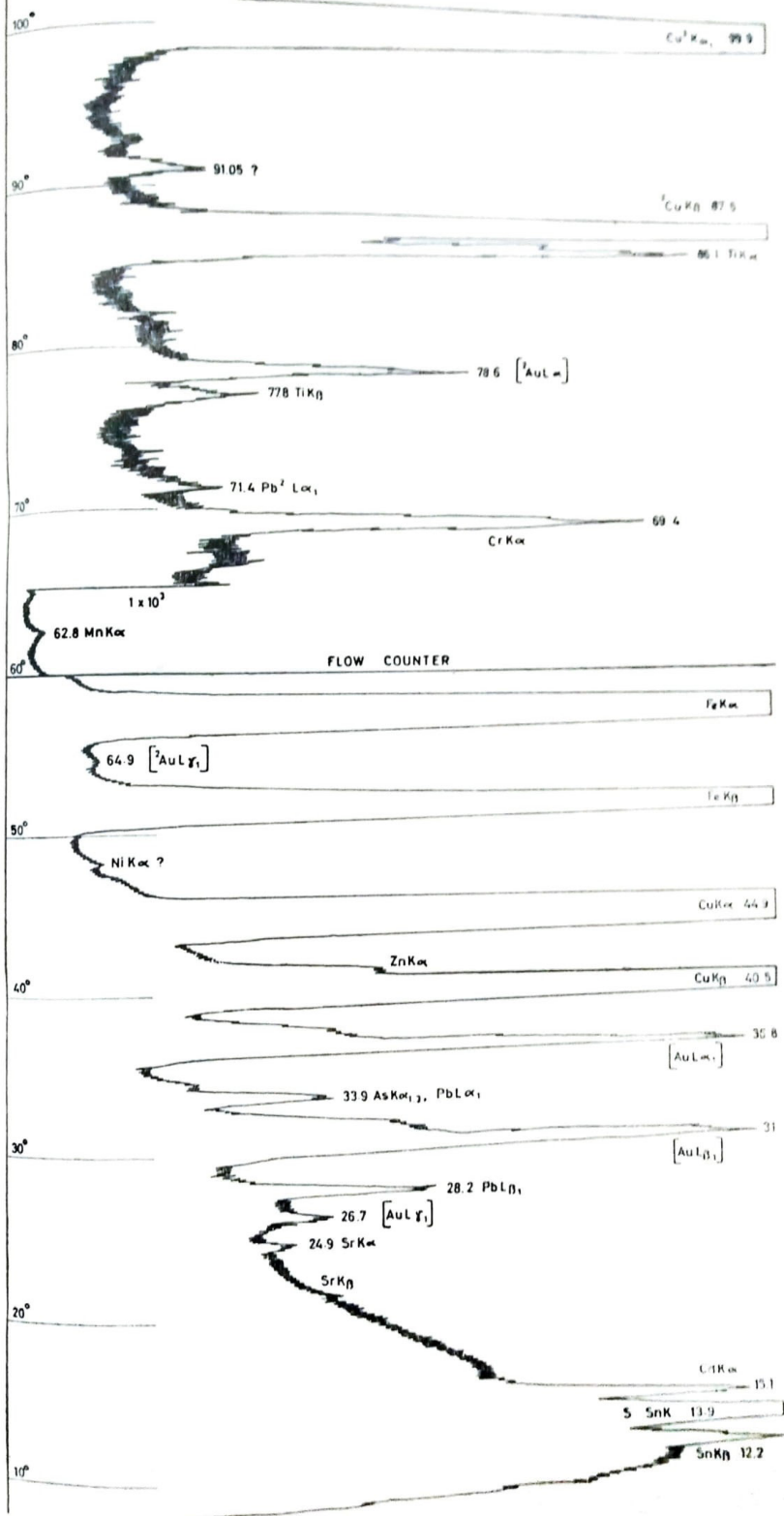


GRANAT - GRANAT (BY-III, Sari-6e1b)
 Au Röntgen tüpü - Röntgenröhre, 50 Kv, 30 mA, Kaba Kollimator - Große Kollimator, LIF, 1×10^2 Torr,
 Szint Sayacı - Szint Zähler, $\times 2 \times 10^2$



ÇINKOBLEND - ZINKBLENDE (BY-1)

Cr Röntgen tüpü - Röntgenröhre, 50 Kv., 30mA, Kaba Kollimatör - Grabe Kollimator, LiF, 2x10 Torr.,
 Szint Sayacı - Szint Zähler, * 1x10³

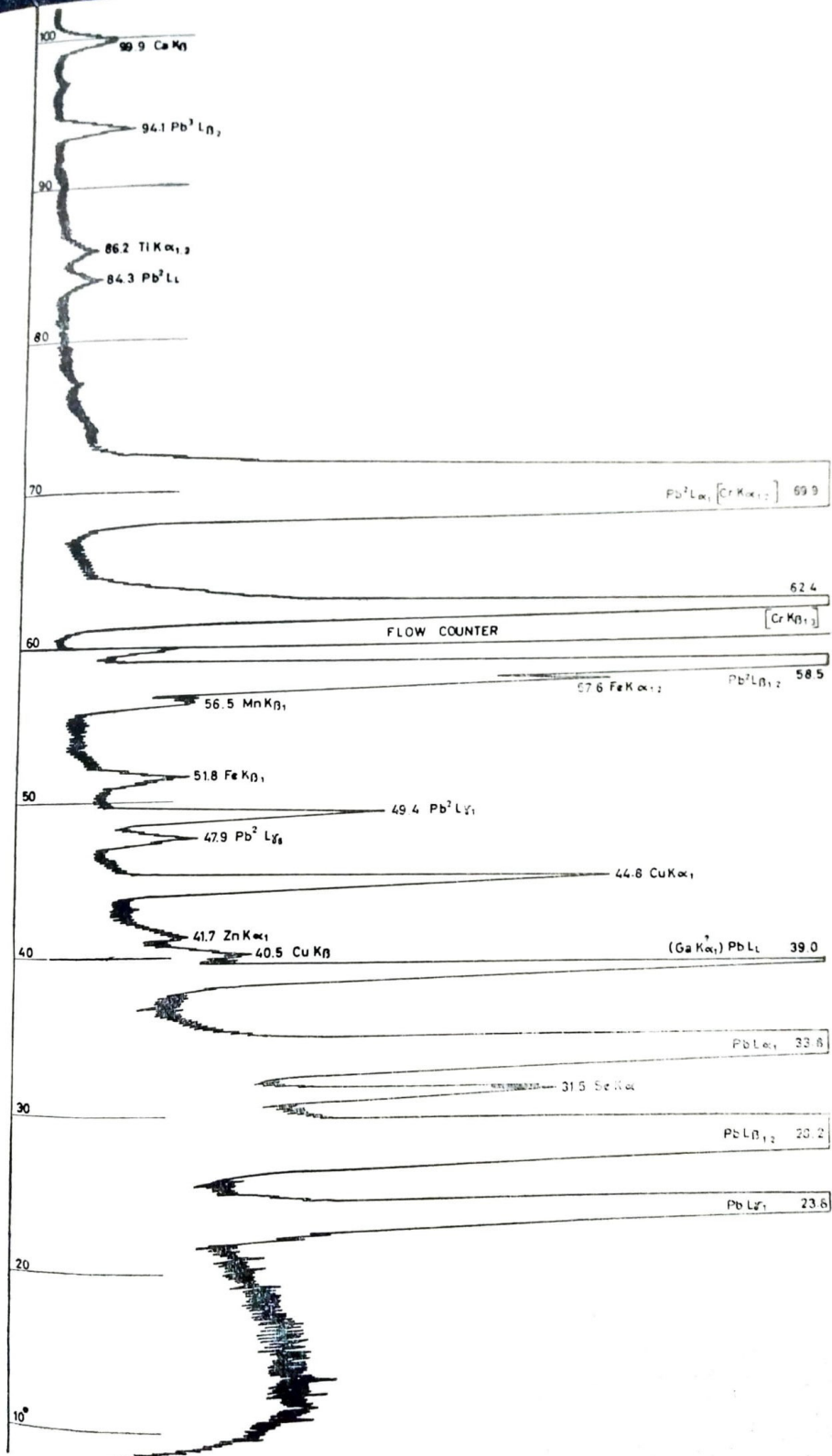


KALKOPİRIT - KUPFERKIES (BY III)

Au Röntgen lupu, Röntgenröhre, 50 Kv, 30mA, Kaba Kollimator - Grobe Kollimator, LiF, 2·10¹ Torr,

Szint Sayacı - Szint Zähler, 2·10⁴

Cu, Fe, S, (Sn), (Cd), (Pb), (Cr), (Ti), (As), (Sr), ((Zn)), ((Mn)), ((Ni))



GALENIT - BLEIGLANZ (BY-III)

Cr Röntgen tüpü - Röntgenröhre, 50 Kv, 30 mA, Kaba Kolimatör - Große Kolimatör, LIF, 2 \times 10¹ Torr.

Szint Számsz - Szint Zähler, \times 1 \times 10³

Pb, S, (Mn), (Fe), (Cu), ((Cr)), ((Se)), (Ga?), ((Ti)), (Ca), ((K)), ((Si))